

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-305737

(P2001-305737A)

(43)公開日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁷ (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 G 77/14		C 0 8 G 77/14	2 H 0 9 7
77/28		77/28	4 J 0 0 2
77/48		77/48	4 J 0 3 5
C 0 8 L 83/06		C 0 8 L 83/06	5 F 0 4 6
審査請求 有 請求項の数16 O L (全 13 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-117688(P2000-117688)

(22)出願日 平成12年4月19日(2000.4.19)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岸村 眞治

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72)発明者 笹子 勝

大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内

(72)発明者 上田 充

東京都江東区越中島1-3-17-603

(74)代理人 100077931

弁理士 前田 弘 (外1名)

最終頁に続く

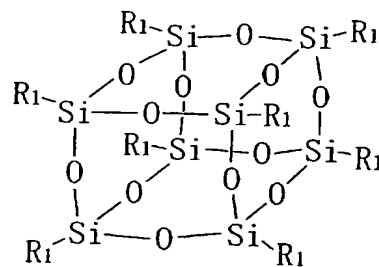
(54)【発明の名称】 パターン形成材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

【課題】 露光光として1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いてレジストパターンを形成する場合に、スカムを殆ど発生させることなく、良好なパターン形状を有するレジストパターンが得られるようにする。

【解決方法】 パターン形成材料は、【化1】の一般式で表わされるシロキサン化合物（但し、R₁は、同種又は異種であって、アルキル化合物、エステル化合物、エーテル化合物、スルホン化合物、スルフォニル化合物又は芳香族化合物である。）を含むベース樹脂を有している。

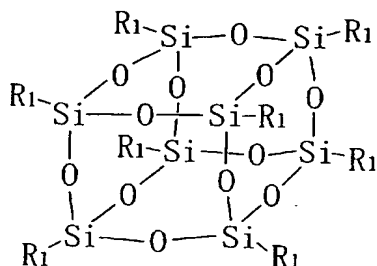
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 【化1】の一般式で表わされるシロキサン化合物（但し、 R_1 は、同種又は異種であって、アルキル化合物、エステル化合物、エーテル化合物、スルホン化合物、スルフォニル化合物又は芳香族化合物である。）を含むベース樹脂を有することを特徴とするパターン形成材料。

【化1】

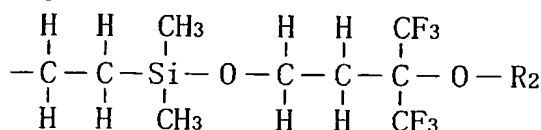


【請求項2】 光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、

前記一般式における R_1 のうちの少なくとも1つは、

【化2】で表わされるアルキル化合物（但し、 R_2 は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成材料。

【化2】

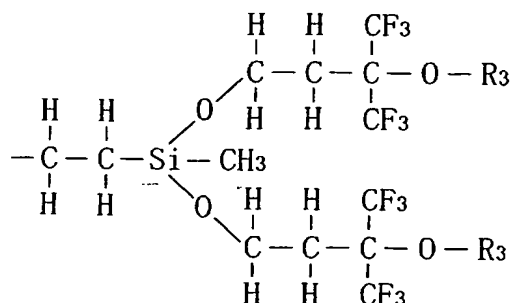


【請求項3】 光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、

前記一般式における R_1 のうちの少なくとも1つは、

【化3】で表わされるアルキル化合物（但し、 R_3 は、同種又は異種であって、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成材料。

【化3】

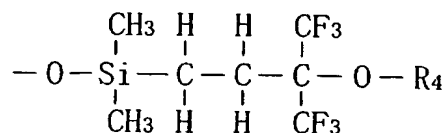


【請求項4】 光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、

前記一般式における R_1 のうちの少なくとも1つは、

【化4】で表わされるエーテル化合物（但し、 R_4 は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成材料。

【化4】

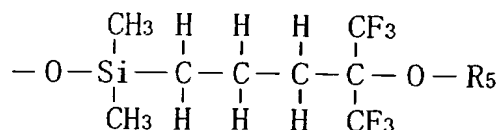


【請求項5】 光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、

前記一般式における R_1 のうちの少なくとも1つは、

【化5】で表わされるエーテル化合物（但し、 R_5 は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項1に記載のパターン形成材料。

【化5】



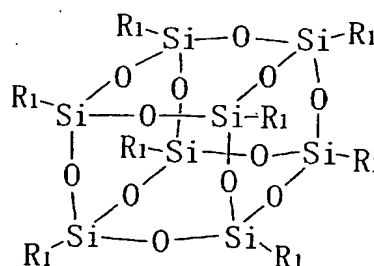
【請求項6】 【化6】の一般式で表わされるシロキサン化合物（但し、 R_1 は、同種又は異種であって、アル

キル化合物、エステル化合物、エーテル化合物、スルホン化合物、スルフォニル化合物又は芳香族化合物である。）を含むベース樹脂を有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、

パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えていることを特徴とするパターン形成方法。

【化6】

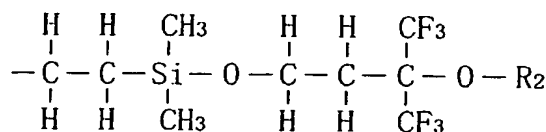


【請求項7】 前記パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、

前記一般式における R_1 のうちの少なくとも1つは、

【化7】で表わされるアルキル化合物（但し、 R_2 は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

【化7】



【請求項8】 前記パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、

〔化８〕で表わされるアルキル化合物（但し、R₃は、同種又は異種であつて、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項６に記載のパターン形成方法。

[illegible]

【化9】で表わされるエーテル化合物（但し、R₄は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

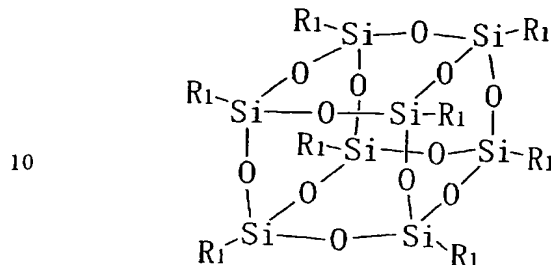
$$-O-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{Si}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{H}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{CF}_3}{\overset{\text{CF}_3}{\text{C}}}-O-R_4$$

【化10】で表わされるエーテル化合物（但し、R₅は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項6に記載のパターン形成方法。

$$-O-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{Si}}}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\overset{\overset{\text{CF}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{CF}_3}{|}}{\text{C}}}-O-R_5$$

前記有機膜の上に、〔化１１〕の一般式で表わされるシロキサン化合物（但し、 R_1 は、同種又は異種であつて、アルキル化合物、エステル化合物、エーテル化合物、スルホン化合物、スルホニル化合物又は芳香族化合物である。）を含むベース樹脂を有するレジスト材料を塗布してレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に、 1 nm 帯～ 30 nm 帯又は 110 nm 帯～ 180 nm 帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、
パターン露光された前記レジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、

【化 1 1】



〔化１２〕で表わされるアルキル化合物（但し、 R_2 は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項１１に記載のパターン形成方法。

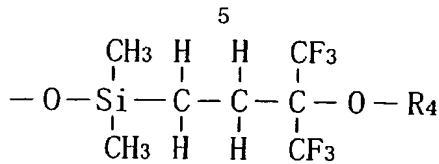
$$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 & & \text{H} & \text{H} & \text{CF}_3 \\ | & | & | & & | & | & | \\ -\text{C}- & \text{C}- & \text{Si}- & \text{O}- & \text{C}- & \text{C}- & \text{C}- \\ | & | & | & & | & | & | \\ \text{H} & \text{H} & \text{CH}_3 & & \text{H} & \text{H} & \text{CF}_3 \end{array} \quad \text{O}-\text{R}_2$$

〔化１３〕で表わされるアルキル化合物（但し、R_oは、同種又は異種であつて、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項１１に記載のパターン形成方法。

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccccc}
 & & & \text{H} & \text{H} & \text{CF}_3 & \\
 & & & | & | & | & \\
 & & & \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{O} - \text{R}_3 \\
 & & & | & | & | & \\
 & & & \text{H} & \text{H} & \text{CF}_3 & \\
 & & \text{O} & & & & \\
 \text{H} & \text{H} & & & & & \\
 | & | & & & & & \\
 - \text{C} & - \text{C} & - \text{Si} & - \text{CH}_3 & & & \\
 | & | & & & & & \\
 \text{H} & \text{H} & & & & & \\
 & & \text{O} & & & & \\
 & & & \text{H} & \text{H} & \text{CF}_3 & \\
 & & & | & | & | & \\
 & & & \text{C} & - \text{C} & - \text{C} & - \text{O} - \text{R}_3 \\
 & & & | & | & | & \\
 & & & \text{H} & \text{H} & \text{CF}_3 &
 \end{array}
 \end{array}$$

【化１４】で表わされるエーテル化合物（但し、 R_4 は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項１１に記載のパターン形成方法。

【化 1 4】

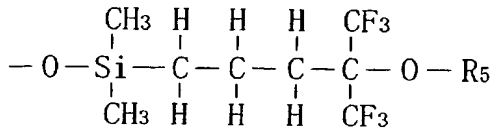


【請求項15】 前記パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、

前記一般式における R_1 のうちの少なくとも1つは、

【化15】で表わされるエーテル化合物（但し、 R_6 は、酸により脱離する保護基である。）であることを特徴とする請求項11に記載のパターン形成方法。

【化15】



【請求項16】 前記露光光は、 F_2 エキシマレーザ、 Ar_2 エキシマレーザ又は軟X線であることを特徴とする請求項6～15のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、パターン形成方法及びパターン形成材料に関し、特に、半導体基板上に半導体素子又は半導体集積回路を形成するためのレジストパターンを、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いて形成するパターン形成方法及び該方法に用いるパターン形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、64メガビットのダイナミックランダムアクセスメモリ（DRAM）、又は0.25 μm ～0.15 μm のルールを持つロジックデバイス若しくはシステムLSI等に代表される大容量の半導体集積回路を形成するために、ポリヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤とを主成分とする化学増幅型レジスト材料を用いると共に、KrFエキシマレーザ（波長：248nm帯）を露光光として用いて、レジストパターンを形成している。

【0003】また、0.15 μm ～0.13 μm のルールを持つ、256メガビットのDRAM、1ギガビットのDRAM又はシステムLSI等を製造するために、露光光として、KrFエキシマレーザよりも短波長であるArFエキシマレーザ（波長：193nm帯）を使うパターン形成方法の開発が進められている。

【0004】ところで、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とする化学増幅型レジスト材料は、含有する芳香環の波長193nm帯の光に対する吸収性が高いため、波長193nm帯の露光光がレジスト膜の底部にまで均一に到達できないので、良好なパターン形状が得られない。このため、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主

6

成分とする化学増幅型レジスト材料は、ArFエキシマレーザ用には用いることができない。

【0005】そこで、露光光としてArFエキシマレーザを用いる場合には、芳香環を有しないポリアクリル酸誘導体又はポリシクロオレフィン誘導体を主成分とする化学増幅型レジスト材料が用いられる。

【0006】一方、高解像度化に対応できるパターン形成方法の露光光としては、X線及びエレクトロンビーム（EB）等が検討されている。

10 【0007】

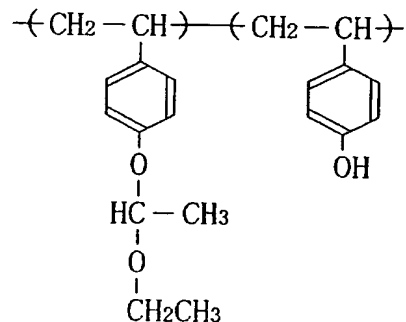
【発明が解決しようとする課題】ところが、露光光としてX線を用いる場合には、露光装置及びマスクの製造という点において多くの問題が存在する。また、露光光としてEBを用いる場合には、スループットの面で問題があるので、多量生産に適しないという問題が存在する。このため、露光光としては、X線及びEBは好ましくない。

【0008】従って、0.10 μm よりも微細なレジストパターンを形成するためには、露光光として、ArFエキシマレーザよりも波長が短い、Xe₂レーザ光（波長：172nm帯）、F₂レーザ光（波長：157nm帯）、Kr₂レーザ光（波長：146nm帯）、ArKrレーザ光（波長：134nm帯）、Ar₂レーザ光（波長：126nm帯）又は軟X線（波長：13nm帯、11nm帯又は5nm帯）等を用いることが必要になる。言い換えると、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いてレジストパターンを形成することが必要になる。

【0009】そこで、本件発明者らは、従来から知られている、【化16】に示すポリヒドロキシスチレン誘導体、【化17】に示すポリアクリル酸誘導体又は【化18】に示すポリシクロオレフィン誘導体を含む化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜に対して、F₂レーザ光（波長：157nm帯）を用いてパターン露光を行なって、レジストパターンを形成してみた。

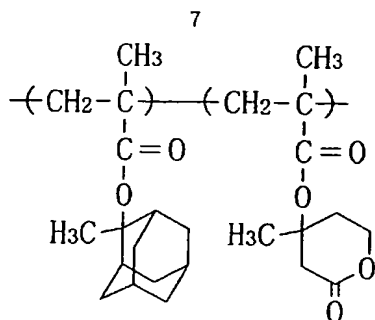
【0010】

【化16】



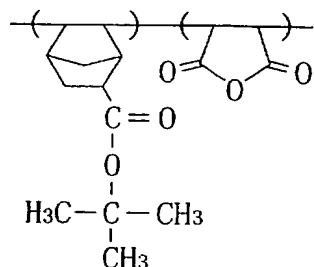
【0011】

【化17】



【0012】

【化18】



【0013】ところが、矩形状の断面形状を持つレジストパターンが得られなかったと共に、半導体基板の上に多数のスカム（残渣）が存在した。このような問題は、露光光が F_2 レーザ光である場合に限らず、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光の場合にも、同様に発生した。

【0014】従って、従来から知られている、ポリヒドロキシスチレン誘導体、ポリアクリル酸誘導体又はポリシクロオレフィン誘導体を含む化学増幅型レジスト材料からなるレジスト膜に対して、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光を照射してレジストパターンを形成することは実用上問題がある。

【0015】前記に鑑み、本発明は、露光光として1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いてレジストパターンを形成する場合に、スカムを殆ど発生させることなく、良好なパターン形状を有するレジストパターンが得られるようにすることを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】本件発明者らは、従来から知られているレジスト材料、例えばポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料を用いた場合に、前述の問題が発生する原因について検討を加えた結果、以下のことを見出した。

【0017】まず、ポリヒドロキシスチレン誘導体を主成分とするレジスト材料は1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する吸収性が高く、100nmの厚さを有するレジスト膜は F_2 レーザ光（波長：157nm

帯）に対して高々20%の透過率しか有していないこと

に気が付いた。

【0018】そこで、レジスト材料の1nm帯～180nm帯の光に対する透過性を向上させる方策について種々検討した結果、立体構造を持つ新規なシロキサン骨格をポリマー中に導入すると、直線状のシロキサン骨格又はラダー型のシロキサン骨格を導入する場合に比べて、レジスト膜の1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が向上することを見出した。

【0019】また、立体構造を持つシロキサン骨格をポリマー中に導入すると、レジスト膜の未露光部の現像液に対する不溶解性が向上することも分かった。

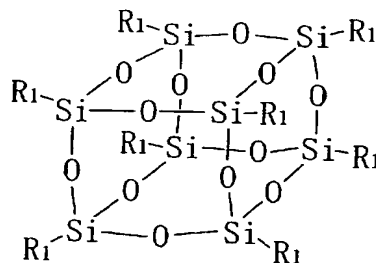
【0020】さらに、立体構造を持つシロキサン骨格をポリマー中に導入すると、ドライエッチング耐性及び耐熱性が向上することも分かった。

【0021】本発明は 前記の知見に基づいて成されたものであって、具体的には、以下に説明するパターン形成材料及びパターン形成方法を提供するものである。

【0022】本発明に係るパターン形成材料は、【化19】の一般式で表わされるシロキサン化合物（但し、 R_1 は、同種又は異種であって、アルキル化合物、エステル化合物、エーテル化合物、スルホン化合物、スルフォニル化合物又は芳香族化合物である。）を含むベース樹脂を有している。

【0023】

【化19】



【0024】本発明に係るパターン形成材料によると、【化19】の一般式で表わされるシロキサン化合物のシロキサン骨格は立体構造を有しているため、直線状又はラダー型のシロキサン骨格を有するシロキサン化合物に比べて1nm帯～180nm帯の波長を持つ光の吸収性は低くなる。このため、ベース樹脂の1nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が向上するので、本発明に係るパターン形成材料により形成されたレジスト膜に1nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を用いてパターン露光すると、矩形状の断面を有するレジストパターンを得ることができる。

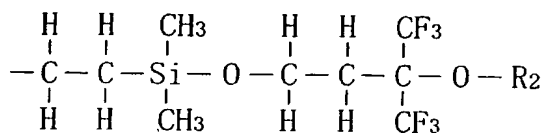
【0025】また、立体構造を持つシロキサン骨格をポリマー中に導入すると、レジスト膜の露光部の現像液に対する溶解性を変化させることなく未露光部の現像液に対する不溶解性が向上するため、基板上にスカムが形成されないと共にレジスト膜の解像度（露光部と未露光部とのコントラスト）が向上する。

【0026】さらに、立体構造を持つシロキサン骨格をポリマー中に導入すると、レジスト膜のドライエッチング耐性及び耐熱性も向上する。

【0027】本発明に係るパターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化20】で表わされるアルキル化合物（但し、R₂は、酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0028】

【化20】

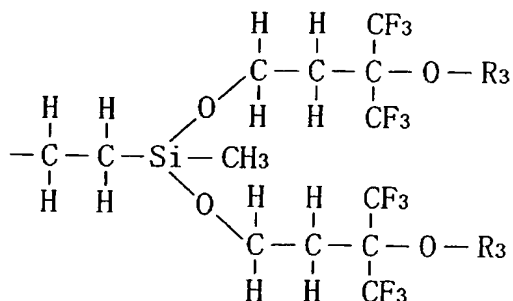


【0029】このようにすると、優れたパターン形状を有し、スカムが形成されず、解像度、ドライエッチング耐性及び耐熱性に優れた化学増幅型レジスト膜を得ることができる。

【0030】本発明に係るパターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化21】で表わされるアルキル化合物（但し、R₃は、同種又は異種であって、酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0031】

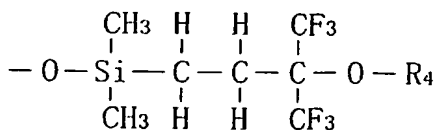
【化21】



【0032】本発明に係るパターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化22】で表わされるエーテル化合物（但し、R₄は酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0033】

【化22】



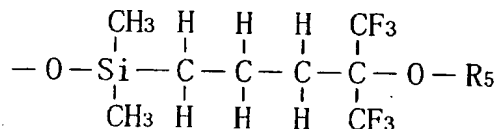
【0034】このようにすると、優れたパターン形状を有し、スカムが形成されず、解像度、ドライエッチング

耐性及び耐熱性に優れた化学増幅型レジスト膜を得ることができる。

【0035】本発明に係るパターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化23】で表わされるエーテル化合物（但し、R₅は酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0036】

10 【化23】

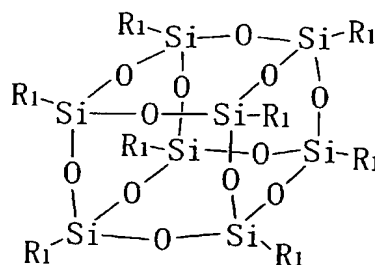


【0037】このようにすると、優れたパターン形状を有し、スカムが形成されず、解像度、ドライエッチング耐性及び耐熱性に優れた化学増幅型レジスト膜を得ることができる。

【0038】本発明に係る第1のパターン形成方法は、【化24】の一般式で表わされるシロキサン化合物（但し、R₁は、同種又は異種であって、アルキル化合物、エステル化合物、エーテル化合物、スルホン化合物、スルフォニル化合物又は芳香族化合物である。）を含むベース樹脂を有するパターン形成材料を基板上に塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程とを備えている。

30 【0039】

【化24】



40 【0040】第1のパターン形成方法によると、【化24】の一般式で表わされるシロキサン化合物のシロキサン骨格が立体構造を有しているため、直線状又はラダー型のシロキサン骨格を有するシロキサン化合物に比べて1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光の吸収性は低くなる。このため、レジスト膜の1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が向上するので、矩形状の断面を有するレジストパターンを得ることができる。

50 【0041】また、レジストパターンを形成したときに

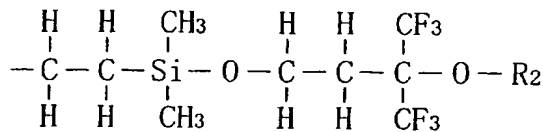
基板上にスカムが形成されないと共に、レジスト膜の解像度が向上するので、優れた形状を有するレジストパターンが得られる。

【0042】さらに、レジスト膜のドライエッチング耐性及び耐熱性が向上する。

【0043】第1のパターン形成方法において、パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化24】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化25】で表わされるアルキル化合物（但し、R₂は酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0044】

【化25】

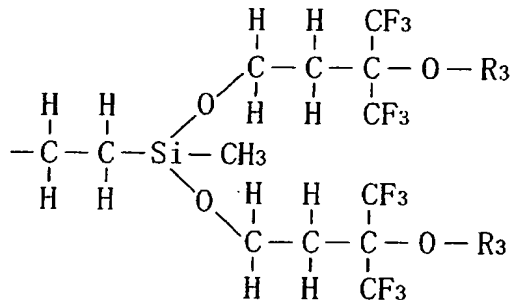


【0045】このようにすると、スカムが形成されことなく、優れたパターン形状を有し、解像度、ドライエッチング耐性及び耐熱性に優れた化学増幅型のレジストパターンを得ることができる。

【0046】第1のパターン形成方法において、パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化24】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化26】で表わされるアルキル化合物（但し、R₃は、同種又は異種であって、酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0047】

【化26】

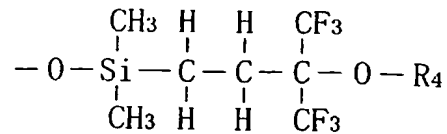


【0048】このようにすると、スカムが形成されことなく、優れたパターン形状を有し、解像度、ドライエッチング耐性及び耐熱性に優れた化学増幅型のレジストパターンを得ることができる。

【0049】第1のパターン形成方法において、パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化24】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化27】で表わされるエーテル化合物（但し、R₄は酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0050】

【化27】

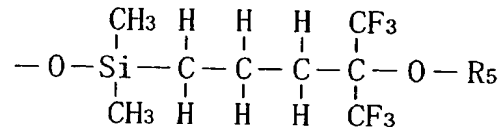


【0051】このようにすると、スカムが形成されことなく、優れたパターン形状を有し、解像度、ドライエッチング耐性及び耐熱性に優れた化学増幅型のレジストパターンを得ることができる。

【0052】第1のパターン形成方法において、パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化24】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化28】で表わされるエーテル化合物（但し、R₅は酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0053】

【化28】

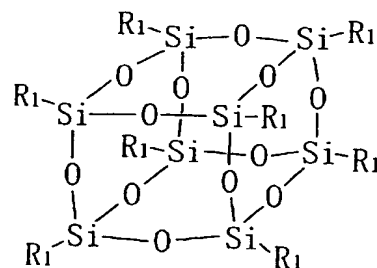


【0054】このようにすると、スカムが形成されことなく、優れたパターン形状を有し、解像度、ドライエッチング耐性及び耐熱性に優れた化学増幅型のレジストパターンを得ることができる。

【0055】本発明に係る第2のパターン形成方法は、基板上に有機化合物からなる有機膜を形成する工程と、有機膜の上に、【化29】の一般式で表わされるシロキサン化合物（但し、R₁は、同種又は異種であって、アルキル化合物、エステル化合物、エーテル化合物、スルホン化合物、スルフォニル化合物又は芳香族化合物である。）を含むベース樹脂を有するレジスト材料を塗布してレジスト膜を形成する工程と、レジスト膜に、1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ露光光を照射してパターン露光を行なう工程と、パターン露光されたレジスト膜を現像してレジストパターンを形成する工程と、有機膜に対してレジストパターンをマスクにして酸素プラズマを用いるドライ現像を行なって有機膜パターンを形成する工程とを備えている。

【0056】

【化29】



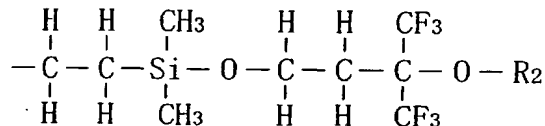
【0057】第2のパターン形成方法によると、【化29】の一般式で表わされるシロキサン化合物のシロキサン骨格が立体構造を有しているため、直線状又はラダー型のシロキサン骨格を有するシロキサン化合物に比べて1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光の吸収性は低くなるので、レジスト膜の1nm帯～30nm帯又は110nm帯～180nm帯の波長を持つ光に対する透過性が向上する。このため、レジストパターン及び有機膜パターンからなり、矩形状の断面を有するマスクパターンを得ることができる。

【0058】また、レジストパターンを形成したときに有機膜上にスカムが形成されないと共に、レジスト膜の解像度、ドライエッチング耐性及び耐熱性が向上するので、優れた形状を有するマスクパターンが得られる。

【0059】第2のパターン形成方法において、パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化29】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化30】で表わされるアルキル化合物（但し、R₂は酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0060】

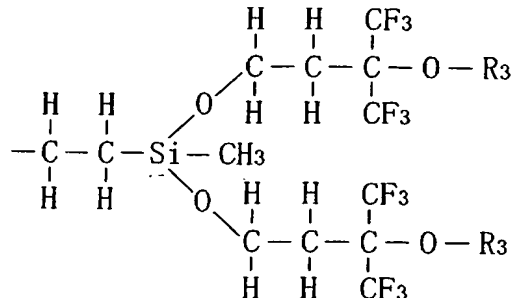
【化30】



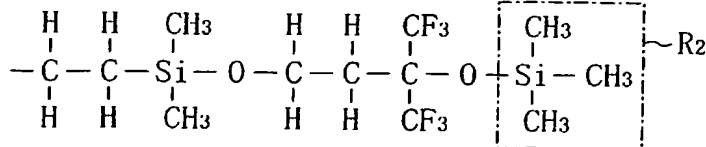
【0061】第2のパターン形成方法において、パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化29】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化31】で表わされるアルキル化合物（但し、R₃は、同種又は異種であつて、酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0062】

【化31】



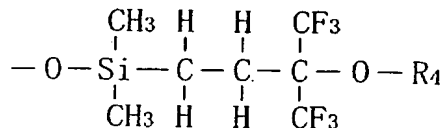
【0063】第2のパターン形成方法において、パター



ン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化29】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化32】で表わされるエーテル化合物（但し、R₄は酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0064】

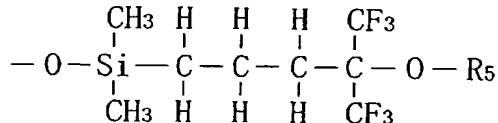
【化32】



【0065】第2のパターン形成方法において、パターン形成材料は、光が照射されると酸を発生する酸発生剤をさらに有し、【化29】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つは【化33】で表わされるエーテル化合物（但し、R₅は酸により脱離する保護基である。）であることが好ましい。

【0066】

【化33】



【0067】第1又は第2のパターン形成方法において、露光光は、F₂エキシマレーザ、Ar₂エキシマレーザ又は軟X線であることが好ましい。

【0068】

【発明の実施の形態】（第1の実施形態）以下、本発明の第1の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について、図1(a)～(d)を参照しながら説明する。

【0069】第1の実施形態に係るレジスト材料は、

【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが【化20】で表わされるアルキル化合物（但し、R₂は酸により脱離する保護基である。）であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であつて、具体的な組成は以下の通りである。

【0070】ベース樹脂：【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが【化34】で表わされるアルキル化合物である樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

【0071】

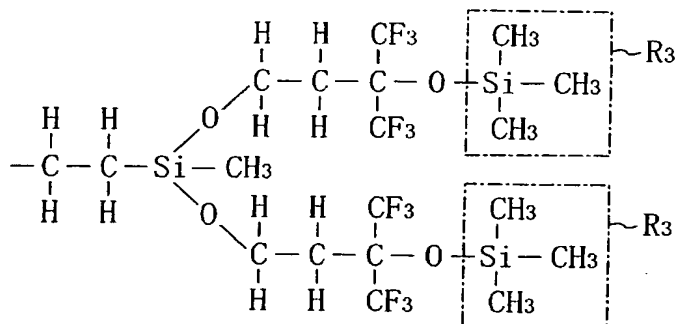
【化34】

【0072】まず、図1(a)に示すように、前記の組成を有するレジスト材料を半導体基板10上にスピコートして、0.2 μ mの膜厚を有するレジスト膜11を形成する。このとき、ベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜11はアルカリ難溶性である。

【0073】次に、図1(b)に示すように、レジスト膜11に対してマスク12を介して、F₂エキシマレーザ(波長:157nm帯)13を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜11の露光部11aにおいては、酸発生剤がF₂エキシマレーザ光13により分解して酸を発生する一方、レジスト膜11の未露光部11bはアルカリ現像液に対して難溶性のままである。

【0074】次に、図1(c)に示すように、半導体基板10ひいてはレジスト膜11をホットプレート14上で加熱する。このようにすると、レジスト膜11における露光部11aにおいては、ベース樹脂が酸発生剤から発生した酸により分解して、アルカリ現像液に対して可溶性になる。

【0075】次に、レジスト膜11に対して、例えばテトラメチルヒドロオキサイド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。このようにすると、*



【0080】(第3の実施形態)以下、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第3の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0081】第3の実施形態に係るレジスト材料は、[化19]で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが[化22]で表わされるエーテル化合物(但し、R₄は酸により脱離する保護基である。)であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

【0082】ベース樹脂: [化19]で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが[化36]で表わされるアルキル化合物である樹脂

酸発生剤: トリフェニルスルフォニウムトリフレート

【0083】

[化36]

*レジスト膜11の露光部11aが現像液に溶解するので、図1(d)に示すように、レジスト膜11の未露光部11bからなるレジストパターン15が得られる。

【0076】(第2の実施形態)以下、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第2の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

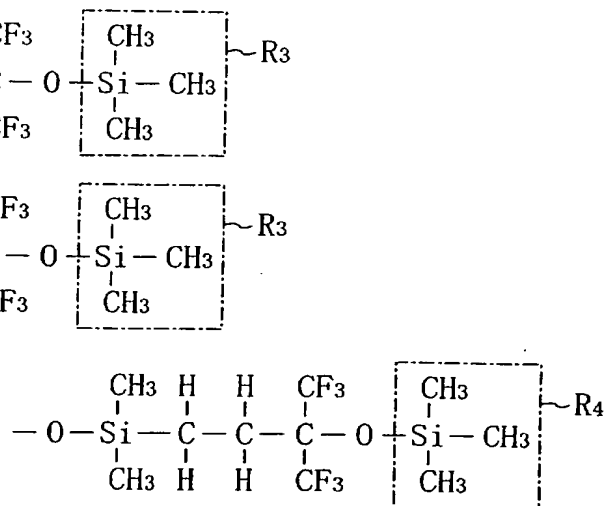
【0077】第2の実施形態に係るレジスト材料は、[化19]で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが[化21]で表わされるアルキル化合物(但し、R₃は、同種又は異種であって、酸により脱離する保護基である。)であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

【0078】ベース樹脂: [化19]で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが[化35]で表わされるアルキル化合物である樹脂

酸発生剤: トリフェニルスルフォニウムトリフレート

【0079】

[化35]



【0084】(第4の実施形態)以下、本発明の第4の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第4の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0085】第4の実施形態に係るレジスト材料は、[化19]で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが[化23]で表わされるエーテル化合物(但し、R₆は酸により脱離する保護基である。)であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

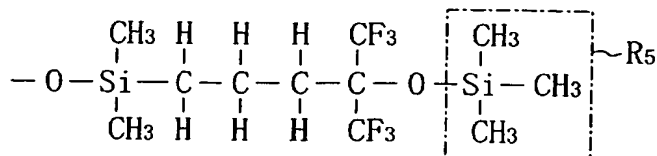
【0086】ベース樹脂: [化19]で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが[化37]で

表わされるアルキル化合物である樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート *

*【0087】

【化37】



【0088】（第5の実施形態）以下、本発明の第5の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第5の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

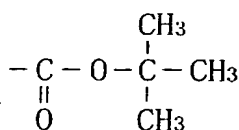
【0089】第5の実施形態に係るレジスト材料は、【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つがエステル化合物であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

【0090】ベース樹脂：【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが【化38】で表わされるエステル化合物である樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

【0091】

【化38】



【0092】（第6の実施形態）以下、本発明の第6の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。尚、第6の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

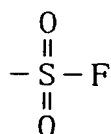
【0093】第6の実施形態に係るレジスト材料は、【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つがエステル化合物であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

【0094】ベース樹脂：【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが【化39】で表わされるスルフォニル化合物である樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

【0095】

【化39】



【0096】（第7の実施形態）以下、本発明の第7の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法

について説明する。第7の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0097】第7の実施形態に係るレジスト材料は、

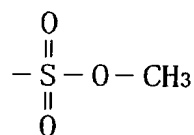
【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つがスルフォニル化合物であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

【0098】ベース樹脂：【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが【化40】で表わされるスルフォニル化合物である樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

【0099】

【化40】



【0100】（第8の実施形態）以下、本発明の第8の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について説明する。第8の実施形態は、第1の実施形態と比べてレジスト材料が異なるのみであるから、以下においては、レジスト材料についてのみ説明する。

【0101】第8の実施形態に係るレジスト材料は、

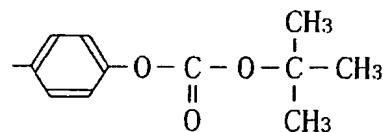
【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つがスルフォニル化合物であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

【0102】ベース樹脂：【化19】で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが【化41】で表わされる芳香族化合物である樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

【0103】

【化41】



【0104】（第9の実施形態）以下、本発明の第9の実施形態に係るパターン形成材料及びパターン形成方法について、図2（a）～（c）及び図3（a）、（b）

を参照しながら説明する。

【0105】第9の実施形態に係るレジスト材料は、第1の実施形態と同じ化学増幅型レジスト材料を用いるので、ここでは説明を省略する。

【0106】まず、図2(a)に示すように、半導体基板20の上に、有機化合物からなる有機膜21を形成した後、該有機膜21の上に、第1の実施形態と同じレジスト材料をスピコートして、0.2 μ mの膜厚を有するレジスト膜22を形成する。この場合、レジスト材料のベース樹脂がアルカリ難溶性であるため、レジスト膜22はアルカリ難溶性である。有機化合物としては、レジスト材料、反射防止膜又は廉価な有機材料等を用いることができる。また、有機膜21は、半導体基板20の表面に堆積されている被エッチング膜が段差を有している場合に該段差を緩和したり、又は露光光の被エッチング膜からの反射を抑制したりすることにより、有機膜21又はレジスト膜22からなるマスクパターンの寸法制御性を向上させる機能を有する。

【0107】次に、図2(b)に示すように、レジスト膜22に対してマスク23を介して、F₂エキシマレーザ(波長: 157nm帯)24を照射してパターン露光を行なう。このようにすると、レジスト膜22の露光部22aにおいては、酸発生剤がF₂エキシマレーザ光25により分解して酸を発生する一方、レジスト膜22の未露光部22bはアルカリ現像液に対して難溶性のままである。

【0108】次に、図2(c)に示すように、半導体基板20ひいてはレジスト膜22をホットプレート25上で加熱する。このようにすると、レジスト膜22における露光部22aにおいては、ベース樹脂が酸発生剤から発生した酸により分解するので、アルカリ現像液に対して可溶性になる。

【0109】次に、レジスト膜22に対して、例えばテトラメチルヒドロオキサイド水溶液等のアルカリ性の現像液を用いて現像処理を行なう。このようにすると、レジスト膜22の露光部22aが現像液に溶解するので、図3(a)に示すように、レジスト膜22の未露光部22bからなるレジストパターン26が得られる。

【0110】次に、有機膜21に対して、レジストパターン26をマスクにして酸素を含むプラズマ27を照射する。このようにすると、レジストパターン26中のシリコンと酸素とが結合して酸化シリコンが形成されるため、レジストパターン26が酸素プラズマに対して耐性を持つので、レジストパターン26の形状が有機膜21に転写される。つまり、有機膜21がレジストパターン26をマスクにしてドライ現像されるので、図3(b)に示すように、有機膜21からなる有機膜パターン28が形成され、これによって、レジストパターン26と有機膜パターン28とからなる2層のマスクパターンが得られる。

【0111】尚、第9の実施形態は、第1の実施形態と同じ化学増幅型レジスト材料を用いて、レジストパターン26と有機膜パターン28とからなる2層のマスクパターンを形成したが、これに代えて、第2～第8の実施形態と同じ化学増幅型レジスト材料を用いて、レジストパターン26と有機膜パターン28とからなる2層のマスクパターンを形成してもよい。

【0112】また、第1～第9の実施形態においては、露光光としては、F₂レーザ光を用いたが、これに代えて、Xe₂レーザ光、Kr₂レーザ光、ArKrレーザ光、Ar₂レーザ光又は軟X線等を用いることができる。

【0113】

【発明の効果】本発明に係るパターン形成材料又は第1のパターン形成方法によると、スカムを形成することなく、矩形状の断面を有する優れた形状を持つレジストパターンを形成することができる。

【0114】また、第2のパターン形成方法によると、スカムを形成することなく、レジストパターン及び有機膜パターンからなり優れた形状を持つマスクパターンを形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)～(d)は、本発明の第1～第8の実施の形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

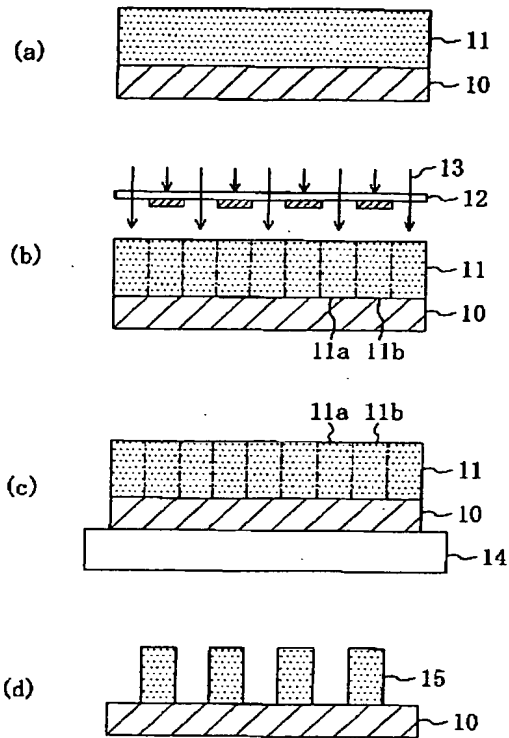
【図2】(a)～(c)は、本発明の第9の実施の形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

【図3】(a)及び(b)は、本発明の第9の実施の形態に係るパターン形成方法の各工程を示す断面図である。

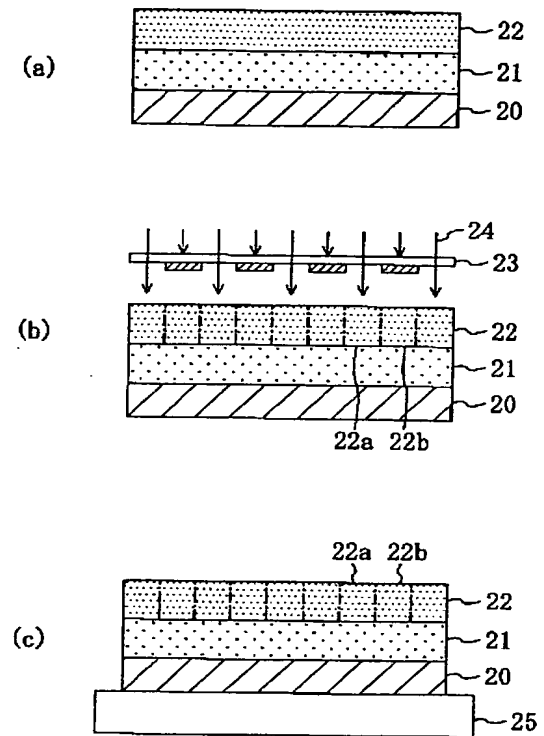
【符号の説明】

- 10 半導体基板
- 11 レジスト膜
- 11a 露光部
- 11b 未露光部
- 12 マスク
- 13 F₂エキシマレーザ光
- 14 ホットプレート
- 15 レジストパターン
- 20 半導体基板
- 21 有機膜
- 22 レジスト膜
- 22a 露光部
- 22b 未露光部
- 23 マスク
- 24 F₂エキシマレーザ光
- 25 ホットプレート
- 26 レジストパターン
- 27 酸素プラズマ
- 28 有機膜パターン

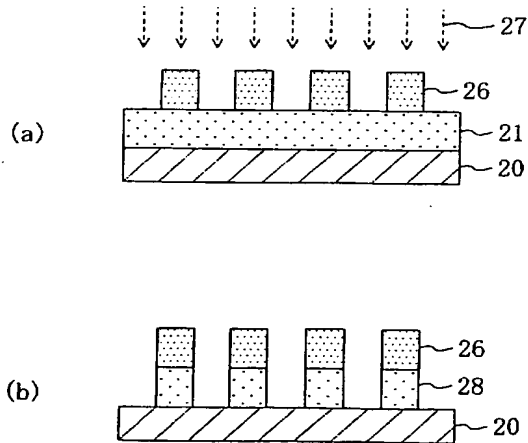
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成13年5月7日(2001.5.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正内容】

【0082】ベース樹脂：【化19】で表わされる一般

式におけるR₁のうちの少なくとも1つが【化36】で表わされるエーテル化合物である樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルフォニウムトリフレート

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0086

【補正方法】変更

【補正内容】

【0086】ベース樹脂：〔化19〕で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが〔化37〕で表わされるエーテル化合物である樹脂

酸発生剤：トリフェニルスルホニウムトリフレート

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正内容】

【0093】第6の実施形態に係るレジスト材料は、〔化19〕で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つがスルホン化合物であるベース樹脂を有

する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正内容】

【0101】第8の実施形態に係るレジスト材料は、〔化19〕で表わされる一般式におけるR₁のうちの少なくとも1つが芳香族化合物であるベース樹脂を有する化学増幅型レジスト材料であって、具体的な組成は以下の通りである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
C 0 8 L 83/08		C 0 8 L 83/08	
			83/14
G 0 3 F 7/075	5 1 1	G 0 3 F 7/075	5 1 1
	7/20		5 0 2
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
			5 1 5 B

F ターム (参考) 2H025 AA02 AA03 AA09 AA10 AB16
AC05 AC08 AD03 BE00 BE10
BG00 CB32 CB33 CB41
2H097 BA06 CA13 FA03 JA03 LA10
4J002 CP031 CP051 CP101 CP191
EV296 FD206 GP03
4J035 BA11 BA12 BA15 CA072
CA262 HA01 LB16
5F046 CA04 CA07